

FULL ENGLISH TRANSLATION of
JP-A-Showa-61-119779

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) LAID-OPEN PUBLICATION (A)

(11) Patent Laid-Open No. Sho 61-119779

(43) Laid-Open Date: June 6, 1986

(51) Int. Cl.

D 06 M 15/285

C 08 K 5/17

C 08 L 33/26

C 06 M 13/46

Request for Examination: unrequested

Number of Inventions: 1

(54) Title of the Invention: Method for Producing Softening Agent

(21) Application No. Sho 59-238531

(22) Filing Date: November 14, 1984

(71) Applicant: Lion Corporation

SPECIFICATION

1. **TITLE OF THE INVENTION**

Method for Producing Softening Agent

2. **CLAIMS**

1. A method for producing a softening agent, characterized by adding a fine powder of an acrylamide-based polymer having an average particle size of 150 µm or less to a molten product of a quaternary ammonium salt of a di-long-chain alkyl, homogeneously dispersing said polymer in said molten product under the conditions that a shearing rate is from 5 to 80/sec, and that an agitation time is from 5 to 45 minutes, and cooling the homogeneous mixture and finely pulverizing the cooled mixture.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Technical Field

The present invention relates to a method for producing a softening agent capable of softening clothes.

Prior Art

Usually, in the case of washing clothes and softening the clothes in households, there has been employed a method including the steps of washing the clothes with a detergent, rinsing off detergent ingredients with a large amount of water, and thereafter adding a softening finishing agent containing a cationic surfactant such as a quaternary ammonium salt as a main component to be treated.

This method is employed because while the cationic surfactant is excellent in a softening finish effect and an antistatic effect, a sufficient softening effect cannot be provided when used together with a detergent. The causations therefor are presumably as follows. Since a detergent for households generally contains an anionic surfactant as a main component, when a cationic surfactant is added upon washing, the cationic surfactant is attacked by an anionic surfactant

or the like in the detergent before being adsorbed to clothes, so that the cationic surfactant loses its ionic property, whereby the cationic surfactant is stabilized in the dispersion, thereby making it less likely to be adsorbed to clothes.

However, if washing and softening finish are separately carried out, extra time and labor are required, so that a detergent which provides both washing and softening properties has been earnestly desired by consumers.

Conventionally, as a method of providing a sufficient softening effect to clothes by simultaneously adding a cationic surfactant upon wash, the granulation of a cationic surfactant with an inorganic or organic salt or an organic dispersion controlling agent has been proposed (JP-B-Showa-36-8927, US-B-4,073,735, JP-A-Showa-55-86895, JP-A-Showa-53-41312, and JP-A-Showa-49-98403).

In addition, as the further advanced improved technique, blending of a nonionic cellulose derivative has been also proposed (JP-A-Showa-59-6293).

However, in the method including the step of granulating with an inorganic salt or the like as disclosed in JP-B-Showa-36-8927, although a softening effect on the synthetic textiles is found, a softening effect on cotton was insufficient.

In addition, while the method described in JP-A-Showa-59-6293 can provide a softening property to cotton, a softening component has to be used in a large amount in order to obtain a sufficient effect, so that an even more improvement has been expected for practical purposes.

The present inventors have previously found that softening property can be efficiently provided to a cotton cloth by granulating a quaternary ammonium salt together with a polyacrylamide-based polymer. A method for

homogeneously blending this polyamide-based polymer and the quaternary ammonium salt is, first, mixing a polymeric powder and water to prepare an aqueous polymeric solution, blending this aqueous solution and a dispersion or a molten solution of a quaternary ammonium salt, and drying the mixture. However, this method not only entails complicated processes, but also necessitates evaporation of water, thereby making it disadvantageous in costs. In addition, there was a problem of difficulty in handling the aqueous polymeric solution.

Although the evaporation of water would not be necessary if a fine polymeric powder is added to a molten product of a quaternary ammonium salt, an excellent softening effect cannot be realized simply by the addition.

Object of the Invention

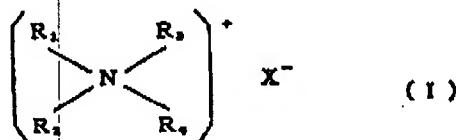
An object of the present invention is to provide a method for producing a softening agent having an excellent softening effect by a simplified process without evaporating water.

Constitution of the Invention

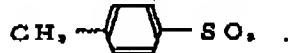
A feature of the method for producing a softening agent of the present invention resides in that the method includes the steps of adding a fine powder of an acrylamide-based polymer having an average particle size of 150 μm or less to a molten product of a quaternary ammonium salt of a di-long-chain alkyl, homogeneously dispersing the polymer in the molten product under the conditions that a shearing rate is from 5 to 80/sec, and that an agitation time is from 5 to 45 minutes, and cooling the homogeneous mixture and finely pulverizing the cooled mixture.

The present invention will be described more specifically hereinbelow.

The quaternary ammonium salt of a di-long-chain alkyl usable in the present invention includes, for example, a compound represented by the following general formula (I):



wherein each of R_1 and R_2 is a C_{12} - C_{26} alkyl group; each of R_3 and R_4 is a C_1 - C_4 alkyl group, a benzyl group, a C_2 - C_4 hydroxyalkyl group, or a polyoxyalkylene group; and X is a halogen, CH_3SO_4 , $C_2H_5SO_4$, or



Specific examples of the quaternary ammonium salt of a di-long-chain alkyl include, for example, distearyldimethylammonium salt, a di(hydrogenated beef tallow alkyl)dimethylammonium salt, a di(hydrogenated beef tallow alkyl)benzylmethylammonium salt, distearyldimethylbenzylammonium salt, distearyl methylhydroxyethylammonium salt, distearyl methylhydroxypropylammonium salt, distearyldihydroxyethylammonium salt, and the like.

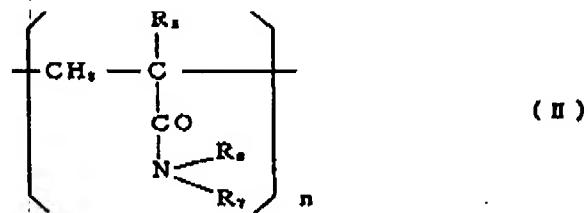
This quaternary ammonium salt of a di-long-chain alkyl is heated to melt. The temperature of the molten product is suitably from 100° to 130°C , and preferably from 110° to 120°C . When the this temperature is too low, the viscosity of the molten product is drastically increased, so that the polymer cannot be dispersed homogeneously. On the other hand, when the temperature is too high, the quaternary ammonium salt is degraded, so that the softening effect is undesirably worsened.

An acrylamide-based polymeric powder having a particle size of $150\text{ }\mu\text{m}$

or less is added to a molten product of a quaternary salt. When the polymeric powder has a particle size greater than 150 μm , a sufficient softening effect cannot be obtained. As the polymeric powder, those having particle sizes of usually from 1 to 150 μm , and preferably from 100 μm or less, are used.

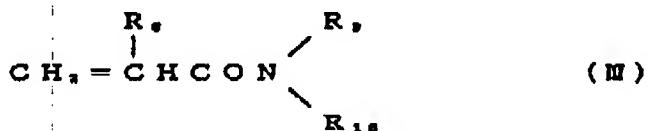
Specific examples of the acrylamide-based polymer include the following ones.

(1) an acrylamide-based polymer represented by the general formula (II):



wherein R_5 is hydrogen or a methyl group; and each of R_6 and R_7 , which may be identical or different, is hydrogen, an alkyl group, or a substituted alkyl group such as a hydroxyalkyl group; and

(2) a copolymer of an acrylamide-based monomer represented by the general formula (III):



wherein R_8 is hydrogen or a methyl group; and each of R_9 and R_{10} , which may be identical or different, is hydrogen, an alkyl group, or a substituted alkyl group such as a hydroxyalkyl group, and an anionic monomer.

Specific examples of R₆, R₇, R₉ and R₁₀ in the general formula (II) and the general formula (III) include hydrogen; alkyl groups such as -CH₃, -C₂H₅, -CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, -C₈H₁₇, and -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃; hydroxyalkyl groups such as -CH₂OH, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂CH₂OH, and -CH(CH₃)CH₂OH; substituted alkyl groups such as -CH₂OC₄H₉, -CH₂OC₂H₄(CH₃)₂, and -C(CH₃)₂CH₂COCH₃; and the like.

In addition, n in the general formula (II) is suitably 1,000 or more, and preferably 10,000 or more. Also, the above copolymer has a degree of polymerization of suitably 1,000 or more, and preferably 10,000 or more.

Specific examples of the anionic monomer of the above copolymer include acrylic acid, methacrylic acid, allylsulfonic acid, styrenesulfonic acid, or salts thereof. The copolymerization ratio of the acrylamide-based monomer (A) to the anionic monomer (B) of this copolymer, i.e. (A)/(B), is suitably within the range of from 99.9/0.1 to 1/1, and preferably within the range of from 99.5/0.5 to 75/25.

It is preferable that the acrylamide-based polymer (b) is added to the molten product of the quaternary ammonium salt of a di-long chain alkyl (a) so that the ratio of (a)/(b) is from 99.9/1 to 1/1, and even more preferably from 99/1 to 75/25. When the ratio of the acrylamide-based polymer is too small, a softening effect on cotton cloth is small; on the other hand, when the ratio is too large, the dissolution and dispersibility of the particles are worsened.

The mixture prepared by adding the acrylamide-based polymer to the molten product of a quaternary salt is treated under the conditions that a shearing rate is from 5 to 80/sec, and preferably from 10 to 50/sec, and that an agitation time is from 5 to 45 minutes, and preferably from 10 to 30 minutes, thereby

homogeneously dispersing the polymer in the molten product of a quaternary ammonium salt, and thereafter the dispersion is cooled, and finely pulverized.

When the shearing rate upon dispersion while stirring is lower than 5/sec, the dispersion of the polymer is insufficient, and when the shearing rate is higher than 80/sec, the polymer undergoes changes in properties, whereby a softening effect is worsened in both cases. When the agitation time is shorter than 5 minutes, the dispersion of the polymer is insufficient, and when the agitation time is longer than 45 minutes, the polymer undergoes changes in properties, whereby a softening effect is worsened in both cases.

In the present invention, the types of agitators usable in the dispersion of the acrylamide-based polymer include paddle type, propeller type, and the like. Finely powdered polymer may be obtained by mechanically pulverizing a polymer obtained by polymerization reaction, or subjecting the polymer to fine particle size adjustment during the polymerization reaction of the polymer, and the latter is preferred.

The resulting finely pulverized product of a polymer-dispersed quaternary salt may be granulated.

The softening agent obtained according to the present invention can be used alone or can be used by adding the softening agent to a granular detergent.

Effects of the Invention

According to the method of the present invention, an acrylamide-based polymer having an average particle size of 150 μm or less can be homogeneously dispersed in a molten product of a quaternary salt by a simplified process that does not accompany the evaporation of water, without undergoing any changes in properties of the polymer, whereby adsorbability to a cloth to be washed,

especially cotton cloth, is dramatically improved, so that an excellent softening effect is obtained.

Examples

A polymer was dispersed in a molten product of a quaternary ammonium salt with a paddle-type agitator under the conditions shown in Table 1, and the dispersion was cooled, and pulverized to a size of 70 μm , to provide a softening agent.

Here, the abbreviations in the table are respectively as follows.

- A: A copolymer of acrylamide monomer and sodium acrylate (ratio of copolymerization: 95/5, molecular weight: 10,000,000)
- B: A copolymer of acrylamide monomer and sodium styrene sulfonate (ratio of copolymerization: 95/5, molecular weight: 8,000,000)
- C: Acrylamide-based polymer (molecular weight: 5,000,000)
(in the general formula (II), R_5 : CH_3 , and R_6 : H, and R_7 : H)
- D: A di(hydrogenated beef tallow alkyl)dimethylammonium chloride
- E: Distearyl methylammonium chloride
- F: A di(hydrogenated beef tallow alkyl)dimethylammonium sulfate

The resulting softening agent was observed in a photograph taken by a polarization microscope, and the dispersibility of the polymer was evaluated.

- : excellent dispersibility
- ✗: poor dispersibility

In addition, the resulting softening agent was blended to a granular detergent having the following composition in an amount of 3% by weight as a quaternary ammonium salt, to provide a detergent composition. Washing was

performed with this detergent composition, and a softening effect on cotton cloth is shown in Table 1.

Composition of Granular Detergent

| | |
|--|-------------|
| Sodium linear alkyl(C ₁₂ alkyl)benzenesulfonate | 20% by wt. |
| Sodium silicate | 10% by wt. |
| Sodium carbonate | 10% by wt. |
| Zeolite (A-type zeolite, average particle size: 2 μm) | 15% by wt. |
| Carboxymethyl cellulose | 0.6% by wt. |
| Soap (beef tallow fatty acid) | 0.7% by wt. |
| Polyethylene glycol (molecular weight: 6,000) | 0.5% by wt. |
| Sodium citrate | 0.8% by wt. |
| Fluorescer | 0.5% by wt. |
| Perfume | 0.2% by wt. |
| Sodium sulfate, water | Balance |

Test Method for Softening Effect

Test cloths including:

| | |
|--|-----------------|
| Nylon tricot (30 deniers) | 30 g × 4 pieces |
| Acrylic cloth for physical education uniform | 90 g × 2 pieces |
| Cotton towel | 80 g × 2 pieces |
| Bleached cotton | 50 g × 4 pieces |
| Knitted cotton | 85 g × 4 pieces |

were pretreated by washing the test cloths with the above granular detergent and tap water at 60°C for 15 minutes, and thereafter rinsing three times with tap water at 60°C for 3 minutes each. Next, the test cloths were placed in a jet

stream type electric washing machine for household use, and the procedures including the step of washing the test cloths with a composition prepared by blending each softening agent in the above granular detergent and tap water at 25°C under the conditions of a detergent concentration of 0.13% and a liquor ratio of 30 times for 10 minutes, spin-drying the washed cloths for 1 minute, and rinsing the cloths with tap water at 25°C for 3 minutes were repeated twice. Thereafter, the test cloths were air-dried for 24 hours, and the air-dried test cloths were then conditioned under the conditions of 65% RH at 25°C.

Cotton towels were taken out from the test cloths thus obtained, and their feel was judged by five test individuals. The softening effect of the additive compositions was evaluated from an average of the judgments of the five test individuals. Here, the feel was judged under the following criteria, in comparison to the case where the feel of cotton towel obtained by the same procedures as above except for using a detergent without containing the additive was defined as score zero.

| | |
|-------------------|---------|
| Remarkably soft | Score 5 |
| Considerably soft | Score 4 |
| Soft | Score 3 |
| Partly soft | Score 2 |
| Slightly soft | Score 1 |

Table 1

| | Ex. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 4 |
|---|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Comp. Ex. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| <u>Production Conditions</u> | | | | | | | | | | |
| Acrylamide-Based Polymer | | A | A | A | A | B | B | C | C | C |
| Kind | | 20 | 70 | 140 | 200 | 70 | 50 | 10 | 50 | 70 |
| Particle Size (μm) | | 0.5 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0.3 | 1 | 1 |
| Amount Blended (parts by weight) | | | | | | | | | | |
| <u>Molten Product of Quaternary Ammonium Salt</u> | | | | | | | | | | |
| Kind | | D | D | D | D | E | E | F | F | F |
| Amount Blended (Parts by Weight) | | 9.5 | 9 | 8 | 9 | 9 | 8 | 9.7 | 9 | 9 |
| Temperature (°C) | | 100 | 110 | 125 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 |
| Viscosity (P) | | 5 | 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| <u>Agitation Conditions</u> | | | | | | | | | | |
| Shearing Rate (1/s) | | 20 | 20 | 20 | 3 | 100 | 10 | 50 | 75 | 20 |
| Time (min) | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 15 | 15 | 30 | 40 |
| <u>Properties</u> | | | | | | | | | | |
| Dispersibility of Polymer | | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Softening Effect | | 3 | 4 | 3 | 2 | 2 | 3 | 4 | 3 | 2 |

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-119779

⑬ Int. Cl. 1
 D 06 M 15/285
 C 08 K 5/17
 C 08 L 33/26
 D 06 M 13/46

識別記号

厅内整理番号

6768-4L

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月6日

7142-4J

6768-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 柔軟付与剤の製造方法

⑯ 特願 昭59-238531

⑰ 出願 昭59(1984)11月14日

⑱ 発明者 阿部 誠治 四街道市みそら1-9-3
 ⑲ 発明者 福留 信一 千葉市幸町2-13-7-303
 ⑳ 発明者 八木 良一 千葉市高洲3-2-2-306
 ㉑ 発明者 中村 昌允 千葉市畠町477番地10
 ㉒ 出願人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

明細書

1. 発明の名称

柔軟付与剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ジ長鎖アルキル4級アンモニウム塩の溶融物に、アクリルアミド系高分子の平均粒径150μm以下の微粉末を添加し、剪断速度5～801/sec、攪拌時間5～45分の条件で前記高分子を前記溶融物中に均一に分散させ、ついで、冷却して微粉砕とすることを特徴とする柔軟付与剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は衣類へ柔軟性を付与する柔軟付与剤の製造方法に関する。

従来の技術

通常、家庭に於て衣類を洗浄して柔軟性を与える場合、洗剤で洗浄したのちに多量の水で洗剤成分を落し、その後に第4級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤を主成分とする柔

軟仕上げ剤を添加して処理する方法が採られている。

これは、カチオン界面活性剤は柔軟仕上げ効果や帯電防止効果に優れているものの、洗剤と共に用いた場合充分な柔軟化効果を与えることができないためである。この原因は、家庭用の洗剤が一般にアニオン界面活性剤を主成分とするため、カチオン界面活性剤を洗浄時に添加すると、カチオン界面活性剤が衣類に吸着される前に洗剤中のアニオン活性剤等の攻撃を受け、イオン性を失ったり、分散安定化されて衣類に吸着されにくくなるためである。

しかしながら、洗濯と柔軟仕上げを別々に行なうことは余分の時間と手間を要するものであり、消費者から洗浄と柔軟化とを兼ね備えた洗剤が要望されている。

従来、カチオン界面活性剤を洗浄時に同時に添加して衣類に充分な柔軟化効果を与える方法として、カチオン界面活性剤を無機または有機塩や有機分散抑制剤で造粒することが提案され

ている(特公昭36-8927、米国特許第4,073,735号明細書、特開昭55-86895、特開昭53-41312、特開昭49-98403)。

また、さらに進んだ改良技術として、非イオン性セルロース誘導体を配合することも提案されている(特開昭59-6293)。

しかしながら、特公昭36-8927号に示されたような無機塩等で造粒する方法では、化繊には柔軟化効果が認められるものの、木綿に対する柔軟化効果は不十分であった。

また、特開昭59-6293に記載された方法は、木綿に対しても柔軟性を付与しうるものの、充分な効果を得るために柔軟付与成分を多量に使用する必要があり、実用上、より一層の改善がまたれていた。

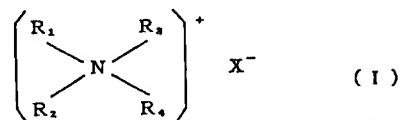
本発明者らは、先にポリアクリルアミド系高分子とともに第4級アンモニウム塩を造粒することにより、綿布に対しても効率的に柔軟性を付与しうることを見い出した。このポリアクリルアミド系高分子と第4級アンモニウム塩との

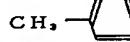
- 3 -

ルアミド系高分子の平均粒径150μm以下の微粉末を添加し、剪断速度5~801/sec、攪拌時間5~45分の条件で前記高分子を前記溶融物中に均一に分散させ、ついで、冷却して微粉砕とすることを特徴とする。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明で用いられるジ長鎖アルキル4級アンモニウム塩としては、たとえば次の一般式(I)で表わされるものが挙げられる。



(式中、R₁、R₂はC₁₂~C₂₂のアルキル基を示し、R₃、R₄はC₁~C₄のアルキル基、ベンジル基、C₂~C₄のヒドロキシアルキル基またはポリオキシアルキレン基を示し、Xはハロゲン、CH₃SO₄、C₂H₅SO₄またはCH₃--SO₃を示す。)

このようなジ長鎖アルキル4級アンモニウム塩の具体例としては、たとえば、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ水添牛脂アルキル

均一混合方法としては、まず、高分子粉末と水とを混合して高分子水溶液を調製したのち、この水溶液と第4級アンモニウム塩の分散液または溶融液とを混合して乾燥する方法がある。しかしながら、この方法はプロセスが煩雑であるばかりか、水分を蒸発させる必要があるため、コスト的に不利である。また、高分子水溶液のハンドリングが困難であるという問題もあった。

第4級アンモニウム塩の溶融物中に高分子微粉末を添加すれば、水の蒸発も不要であるが、単に添加したばかりでは、優れた柔軟効果を実現することはできなかった。

発明の目的

本発明は、水分を蒸着することもなく、簡略化されたプロセスにより、優れた柔軟効果を有する柔軟付与剤を、製造する方法を提供することを目的とする。

発明の構成

本発明の柔軟付与剤の製造方法は、ジ長鎖アルキル4級アンモニウム塩の溶融物に、アクリ

- 4 -

ジメチルアンモニウム塩、ジ水添牛脂アルキルベンジルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルベンジルアンモニウム塩、ジステアリルメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、ジステアリルメチルヒドロキシプロピルアンモニウム塩、ジステアリルジヒドロキシエチルアンモニウム塩などが挙げられる。

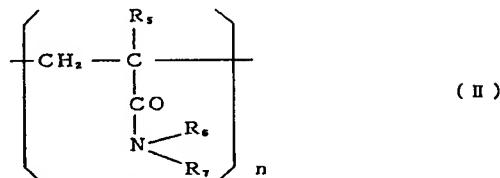
このジ長鎖アルキル4級アンモニウム塩は、加熱されて溶融される。溶融物の温度は100~130°Cが好適であり、好ましくは、110~120°Cである。この温度が低すぎると粘度が急激に上昇して高分子を均一に分散できなくなり、一方、高すぎると4級アンモニウム塩が分解して柔軟効果が劣化してしまう。

4級アンモニウム塩溶融物に150μm以下のアクリルアミド系高分子粉末が添加される。高分子粉末の粒径が150μmより大きくなると、十分な柔軟効果が得られない。高分子粉末は通常1~150μmのものが用いられ、好ましくは100μm以下である。

- 6 -

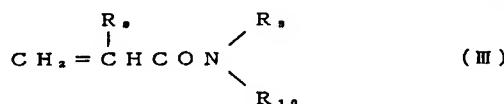
アクリルアミド系高分子の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(1) 一般式(II)で示されるアクリルアミド系ポリマー



(但し、R₅は水素またはメチル基であり、R₆およびR₇は水素、アルキル基またはヒドロキシアルキル基などの置換アルキル基であり、同一でも異ってもよい。)

(2) 一般式(III)で示されるアクリルアミド系モノマーとアニオン性モノマーとの共重合物。



(式中、R₅は水素またはメチル基であり、R₆およびR₁₀は水素、アルキル基またはヒドロキシアルキル基などの置換アルキル基であり、同一でも異ってもよい。)

- 7 -

範囲である。

(a) ジ長鎖アルキル4級アンモニウム塩溶融物への(b)アクリルアミド系高分子の添加は、(a)/(b)=99.9/1~1/1の割合となるように行なうのが好ましく、さらに好ましくは99/1~75/25である。(a)アクリルアミド系高分子の割合が少なすぎると綿布に対する柔軟化効果が小さくなり、一方、多くなると粒子の溶解分散性が劣化する。

アクリルアミド系高分子が添加された4級塩溶融物は、剪断速度(すり速度)5~80 1/sec、好ましくは10~50 1/sec、搅拌時間5~45分、好ましくは10~30分の条件で処理されて4級塩溶融物中に高分子が均一に分散され、ついで、冷却して微粉砕される。

搅拌分散時の剪断速度が5 1/secより小さいと高分子の分散が不十分となり、また、80 1/sより大きいと高分子が変質し、いずれの場合も柔軟効果が劣化する。搅拌時間が5分より短いと高分子の分散が不十分となり、45分より長い

一般式(II)および一般式(III)におけるR₅、R₆、R₇、R₁₀の具体例としては水素、-CH₃、-CH₂H₅、-CH(C₂H₅)₂、-C(C₂H₅)₃、-C₂H₅、-C(C₂H₅)₂CH₂C(C₂H₅)₃などのアルキル基；-CH₂OH、-CH₂CH₂OHなどのヒドロキシアルキル基；-CH₂OC₂H₅、-C(C₂H₅)₂CH₂COCH₃などの置換アルキル基などが挙げられる。

また、一般式(II)のnは1000以上が適当であり、好ましくは10,000以上である。また、前記共重合物の重合度は1,000以上が適当であり、好ましくは10,000以上である。

前記共重合物のアニオン性モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アリルスルホン酸、ステレンスルホン酸またはこれらの塩が挙げられる。この共重合物の(A)アクリルアミド系モノマーと(B)アニオン性モノマーとの共重合は、(A)/(B)=99.9/0.1~1/1の範囲が適当であり、好ましくは99.5/0.5~75/25の

- 8 -

と高分子が変質し、いずれの場合も柔軟効果が劣化する。

本発明において、アクリルアミド系高分子の分散に用いられる搅拌機のタイプとしては、たとえばパドル型、プロペラ型などが挙げられる。微粉状高分子は、重合反応により得られた高分子を機械的に粉砕してもよいし、高分子の重合反応時に細かく粒度調整してもよいが、後者の方が好ましい。

得られた高分子分散4級塩の微粉砕品は造粒してもよい。

本発明により得られた柔軟付与剤は単独で使用することもできるし、粒状洗剤に添加して使用することもできる。

発明の効果

本発明の製造方法によれば、水分の蒸発を伴なわない簡略なプロセスにより、平均粒径150 μ m以下のアクリルアミド系高分子を、変質させることなく4級塩溶融物中に均一に分散させることができ、被洗布、特に綿布への吸着性が

- 9 -

飛躍的に改善されて優れた柔軟効果が得られる。

実施例

パドル型攪拌機を用い、第1表に示した条件下、4級アンモニウム塩溶融物中に高分子を分散させ、冷却したのち70μmに粉碎して柔軟付与剤を得た。

なお、表中の略号はそれぞれ次のものを示す。

- A : アクリルアミドモノマーとアクリル酸ナトリウムとの共重合物（共重合比95/5、分子量1,000万）
- B : アクリルアミドモノマーとスチレンスルホン酸ナトリウムの共重合物（共重合比95/5、分子量800万）
- C : アクリルアミド系ポリマー（分子量500万）
(一般式(II)でR₁ : C₁₂H₂₄, R₂ : H, R₃ : H)
- D : ジ水添牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロリド
- E : ジステアリルメチルアンモニウムクロリド
- F : ジ水添牛脂アルキルジメチルアンモニウム

- 11 -

| | |
|---------|--------|
| クエン酸ソーダ | 0.8wt% |
| 蛍光剤 | 0.5wt% |
| 香料 | 0.2wt% |
| 硫酸ソーダ、水 | バランス |

柔軟性付与効果検定方法

ナイロントリコット布(30デニール) 30g×4枚
アクリルジャージ布 90g×2枚
綿タオル 80g×2枚
綿晒布 50g×4枚
綿メリヤス布 85g×4枚

からなる試験布を前記の粒状洗剤と60℃の水道水を用いて15分間洗浄した後、60℃の水道水を用いて3分間ずつ3回濯いで試験布を前処理する。次いでこの試験布を噴流式家庭用電気洗濯機に収め、前記の粒状洗剤に各柔軟付与剤を配合した組成物と25℃の水道水を用いて、洗剤濃度0.13%、浴比30倍の条件下に10分間洗浄し1分間脱水した後、25℃の水道水で3分間濯いでから1分間脱水する操作を2回繰り返した。かかる後、試験布を24時間風乾し、次に25℃で65

硫酸塩

得られた柔軟付与剤粒子を偏光顕微鏡写真で観察して高分子の分散性を評価した。

○: 分散良好

×: 分散不良

また、得られた柔軟付与剤を下記の組成の粒状洗剤に、4級アンモニウム塩として3wt%配合して洗剤組成物とした。この洗剤組成物を用いて洗濯を行い、綿布に対する柔軟効果を第1表に示した。

粒状洗剤の組成

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(C₁₂アルキル)

| | |
|--|--------|
| 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(C ₁₂ アルキル) | 20wt% |
| 珪酸ソーダ | 10wt% |
| 炭酸ソーダ | 10wt% |
| ゼオライト | |
| (A型ゼオライト、平均粒径2μm) | 15wt% |
| カルボキシメチルセルロース | 0.6wt% |
| 石けん(牛脂脂肪酸) | 0.7wt% |
| ポリエチレングリコール(分子量6000) | 0.5wt% |

- 12 -

%RHの条件下に風乾試験布をコンディショニングした。

こうして得られた試験布のなかから綿タオルを取り出し、その感触を5人の判定者に判定させ、判定者5人の平均から添加剤組成物の柔軟性付与効果を評価した。なお、この感触判定は添加剤は含まない洗剤を使用した以外は上記と全く同一の手順で得られた綿タオルの感触をゼロとし、これとの比較から下記の基準で行った。

| | |
|---------|----|
| 著しく柔らかい | 5点 |
| かなり柔らかい | 4点 |
| 柔らかい | 3点 |
| やや柔らかい | 2点 |
| 僅かに柔らかい | 1点 |

(以下余白)

- 13 -

-520-

- 14 -

第 1 表

| | | 実施例 | 1 | 2 | 3 | | | | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
|------------------|-----------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 比較例 | | | | 1 | 2 | 3 | | | | | | 4 |
| 製 造 条 件 | アクリルアミド系 高分子 | 種類 | A | A | A | A | A | A | B | B | B | C | C | C |
| | | 粒径(μm) | 20 | 70 | 140 | 200 | 70 | 70 | 50 | 50 | 10 | 10 | 50 | 70 |
| | | 配合量(wt部) | 0.5 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0.3 | 1 | 1 | 1 |
| 4級アンモニウム 塩溶融物 | | 種類 | D | D | D | D | D | D | E | E | E | F | F | F |
| | | 配合量(wt部) | 8.5 | 9 | 8 | 9 | 9 | 9 | 9 | 8 | 9.7 | 9 | 9 | 9 |
| | | 温度(℃) | 100 | 110 | 125 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 |
| | | 粘度(P) | 5 | 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 搅拌条件 | | 剪断速度(1/s) | 20 | 20 | 20 | 20 | 3 | 100 | 10 | 50 | 75 | 20 | 20 | 20 |
| | | 時間(min) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 15 | 15 | 15 | 30 | 40 | 60 |
| 性 能 | 高分子の分散性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 柔軟効果 | | 3 | 4 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 2 |